

氏名	夫 恒 範
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	第 4013 号
学位授与年月日	平成13年9月28日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位論文名	Synthesis of polymer consisting of disulfide bonds in the main chain by electrochemical polymerization of α , ω -alkanedithiols (α , ω -アルカンジチオール類の電解重合によるジスルフィドポリマーの合成)
論文審査委員	主 査 教 授 山田文一郎 副主査 教 授 三浦 洋三 副主査 教 授 小槻 勉 副主査 助教授 岡藤紀代司

論文内容の要旨

本論文は、すでに多くの用途をもちさらに次世代燃料電池の正極複合材料としても研究開発が進められているジスルフィドポリマーの、白金電極を用いる電気化学的方法による α 、 ω -アルカンジチオールからの合成について検討した結果をまとめたものである。

まず、総論において多硫系合成ゴムに始まり現在は電極材料としての研究が活発に行われているジスルフィドポリマーについて概観し、このポリマーがもつポテンシャルと電解重合の研究の概要について述べた。第1章では、白金電極を用いた電解重合による α 、 ω -アルカンジチオールから主鎖にジスルフィド結合を有するポリマーの合成を行った。その結果、ジチオールの種類によって重合収率および生成ポリマーの分子量(M_n)が影響されることを明らかにした。第2章では、1,10-デカンジチオール(DEDT)の電解重合を定電圧条件下で行い、ポリマーの M_n は電気量に関わらず一定となることを見出した。これは、ポリマーが重合溶媒のアセトニトリルから析出沈殿することが原因であった。さらに、ジベンジルジスルフィド(DBDS)の添加によるポリマー末端へのベンジルチイール基の導入も明らかにした。第3章では、定電流条件下でDEDTの電解重合を行ない高収率でポリマーを得た。DBDSを添加した重合では、ポリマー収率とベンジルチイール基の導入率はDBDS添加量とともに増大した。サイクリックボルタムメトリー測定から、陰極還元でベンジルチオールアニオンが生成し、これがモノマー末端のチオール基からプロトンを引き抜きモノマーへの酸化が促進されると結論した。第4章では、塩化メチレン中でのDEDTの電解重合について検討した。この重合では、ポリマーが溶解し M_n は電気量に伴って増大した。このことは、 ^1H および ^{13}C NMRスペクトルからポリマーは末端にチオール基をもつ直鎖構造であることならびに単離したポリマーを電解反応させると M_n が増加することから確かめた。また、ベンジルチオールを加えた系でベンジルチイール末端基を導入することができた。第5章では、1,4-ブタンジチオール(BUDT)の電解反応によるオリゴマー生成について検討した。反応の主生成物は1,2-ジチアン(DT)であり、BUDTの電解反応の特異性はDTの安定な6員環構造で説明される。反応電圧の制御によりDTの生成収率は上昇し、CV測定でDEDTの酸化電流は著しく減少するが、BUDTでは僅かな減少のみであることを確かめた。さらに、酸化電流と掃引速度の間には掃引回数に関わらず一定な関係が認められ、BUDTとDTにおけるレドックス反応の可逆性を研究する手段を得ることができた。

最後に、第1章から第5章で得られた結果を結論としてまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 α , ω -アルカンジチオールからジスルフィドポリマーを電解重合法によって合成し、その反応機構を電気化学的考察を加えながら、高分子化学の立場から得られた研究成果を5章にまとめている。

総論においては、電池機能材料として有用なジスルフィドポリマーに関する研究の背景を述べている。第1章では、 α , ω -アルカンジチオールの白金電極を用いた電解重合を行い主鎖にジスルフィド結合を含むポリマー生成を検討し、ジチオールの種類がポリマー収率とポリマー分子量(M_n)に影響することを見い出している。第2章では、定電圧条件下で1,10-デカンジチオール(DEDT)をアセトニトリル中で電解重合することにより、生成ポリマーが溶媒に不溶であるため析出沈殿し通電電気量に関わらず M_n が一定となることを見出している。さらに、ジベンジルジスルフィド(DBDS)を重合系に添加すると生成ポリマーにベンジルチイル末端基が導入されることを明らかにしている。第3章では、定電流条件下でDEDTの電解重合することにより高収率でポリマーが生成することを明らかにしている。この重合系でDBDSを添加した場合には、ポリマー収率とベンジルチイル基の導入率がDBDS添加量とともに増すことから、ベンジルチイル基の導入は陰極還元で生成するベンジルチオールアニオンがモノマー末端のチオール基からプロトンを引抜き反応を経てモノマーへの酸化を促進するとしている。第4章では、塩化メチレン中でのDEDTの電解重合をとりあげ、生成ポリマーが溶解するため M_n が電気量に伴って増大することを指摘し、ポリマーの構造解析ならびに単離したポリマーの M_n が電解時間依存性などからこのことを明らかにしている。また、ベンジルチオールを加えた重合でベンジルチイル末端基の導入を認めている。第5章では、1, 4-ブタンジチオール(BUDT)の電解反応の主生成物は安定な6員環構造の1, 2-ジチアン(DT)であることを明らかにしている。また、DTの生成収率が反応電圧の制御で著しく上昇することと、サイクリックボルタムメトリー測定における酸化電流が反応挙動の違いを反映して、DEDTでは著しく減少するがBUDTでは僅かな減少のみであることも確かめている。最後に、結論では1章から5章までの結果がまとめられている。

このように、本研究では α , ω -アルカンジチオールの電解重合の特徴を明らかにしジスルフィドポリマーの生成法を確立しており、応用化学、特に高分子化学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の著者は博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。